



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 9 日
Date of Application:

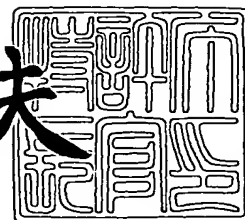
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 4 0 7 5 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 4 0 7 5 9]

出 願 人 住友化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 9 5 1 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155429

【提出日】 平成15年 2月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 17/266

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 板橋 太門

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 神川 卓

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100119471**【弁理士】****【氏名又は名称】** 榎本 雅之**【電話番号】** 06-6220-3405**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 010238**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0212949**【プルーフの要否】** 要

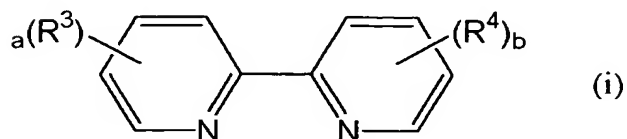
【書類名】 明細書

【発明の名称】 カップリング化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

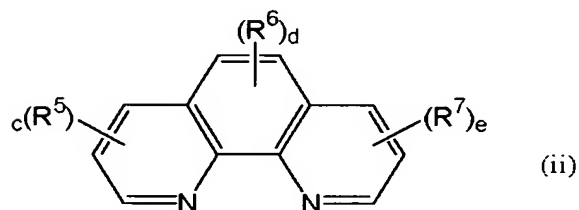
ニッケル化合物及び一般式 (i) :



(式中、 R^3 及び R^4 は、同一又は相異なり、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、ホルミル基又は炭化水素で置換されたシリル基を表し、 a 及び b はそれぞれ 1 から 4 の整数を表す。)

で示される化合物、あるいは

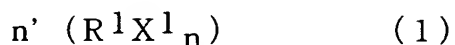
ニッケル化合物及び一般式 (ii) :



(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、同一又は相異なり、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、ホルミル基又は炭化水素で置換されたシリル基を表し、 c 及び e はそれぞれ 1 から 3 の整数を表し、 d は 1 又は 2 を表す。)

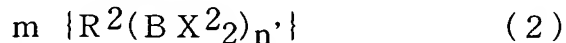
で示される化合物からなる触媒の存在下、

一般式 (1) :



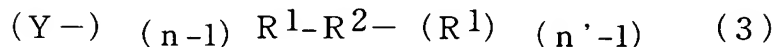
(式中、 X^1 は、同一又は相異なり臭素原子又はヨウ素原子を表し、 R^1 は、 X^1 から γ 位以内の炭素原子は sp^3 炭素原子である置換もしくは無置換の直鎖状又は環状の炭化水素基を表し、 n 及び n' はそれぞれ1又は2を表す。ただし、 n と n' は同時に2を表すことはない。)

で示される有機ハロゲン化物と一般式(2)：



(式中、 R^2 は、置換もしくは無置換のアリール基又は置換もしくは無置換のアルケニル基を表し、 X^2 は水酸基又はアルコキシ基を表し、 n' は前記と同じ意味を表し、 m は、1又は2を表し、 $m \leq n$ である。)

で示されるホウ素化合物とを反応させることを特徴とする一般式(3)：

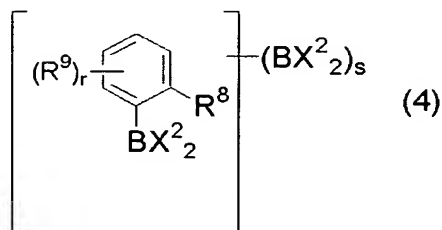


(式中、 R^1 及び R^2 は前記と同じ意味を表し、 Y は、 R^2 又は X^1 を表す。)

で示されるカップリング化合物の製造方法。

【請求項2】

一般式(2)で示されるホウ素化合物が、一般式(4)：



(式中、 R^8 は、水素原子を表し、 X^2 は水酸基又はアルコキシ基を表し、該アルコキシ基は、互いに末端で結合してアルキレンジオキシ基を形成していてもよい、あるいは X^2_2 で、 $-O-B(R^2)-O-B(R^2)-O-$ 基を表す。ここで、 R^2 は、前記と同じ意味を表し、 r は、0から4の整数を表し、 s は、0又は1を表し、ベンゼン環が縮合芳香環でないときは、 $r + s \leq 4$ であり、

R⁹は、同一又は相異なり、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、あるいは置換もしくは無置換の直鎖状又は環状のアルケニル基を表し、また、ベンゼン環の隣り合う炭素原子に結合しているR⁹は任意に結合して、ベンゼン環とオルト縮合又はオルト、ペリ縮合した縮合多環性芳香環を表す。)

で示される化合物である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

ニッケル化合物が、ニッケル塩又は、零価もしくは2価のニッケルの π 錯体化合物である請求項1又は2に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カップリング化合物の製造方法に関し、詳しくはニッケル化合物と下記一般式(i)又は(ii)で示される化合物からなる触媒を用い、有機ハロゲン化合物とホウ素化合物とを反応させるカップリング化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

カップリング化合物は、医薬、農薬、液晶材料、有機EL材料等、又はそれらの合成中間体として有用な化合物である。カップリング化合物の製造方法としては、有機ハロゲン化合物とホウ素化合物を用いて縮合させる鈴木カップリング反応が、汎用性の高い方法として挙げられる。

該反応においては、有機ハロゲン化合物として不飽和結合(ベンゼン環、複素環、二重結合等)にハロゲンが結合した化合物(sp²ハロゲン化合物)を用いる反応が多く報告されている。一方、飽和結合にハロゲンが結合した有機ハロゲン化合物(sp³ハロゲン化合物)に関しては、僅かにパラジウム触媒を用いた反応のみが報告されており(例えば、非特許文献1参照。)、ニッケル触媒についての報告例はない。

また、sp³ハロゲン化合物はsp²ハロゲン化合物よりも反応性が悪いことも報告されている(例えば、非特許文献1参照。)

非特許文献 1 にはホスフィン化合物が金属原子の配位子として用いられている。しかし、リン原子と同じ第 15 族原子であるアミン（窒素）化合物は、金属原子に対する配位能力がホスフィン化合物に比べて劣ることが報告されている（例えば、非特許文献 2 参照。）ことから、当該反応においてアミン（窒素）化合物がカップリング触媒として有効であることは知られていなかった。

【0003】

【非特許文献 1】

Angew. Chem. Int. Ed., pp. 3910-3912, 2002

【非特許文献 2】

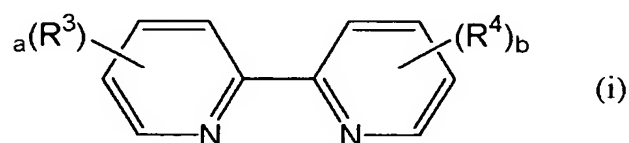
有機合成化学協会誌 2000 年 8 月号 58 巻 P 736-744

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、有効なカップリング反応の触媒の開発について鋭意検討した結果、従来、カップリング反応の配位子として利用されていない特定の含窒素化合物を用い、選択性よくカップリング反応をおこなうことができることを見出し、本発明に至った。

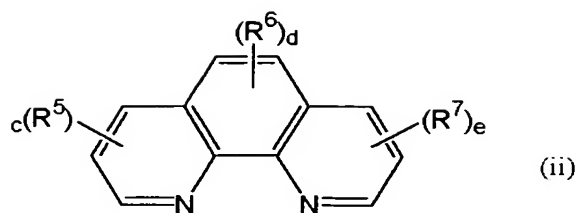
すなわち本発明は、ニッケル化合物及び一般式 (i) :



(式中、 R^3 及び R^4 は、同一又は相異なり、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、ホルミル基又は炭化水素で置換されたシリル基を表し、 a 及び b はそれぞれ 1 から 4 の整数を表す。)

で示される化合物、あるいは

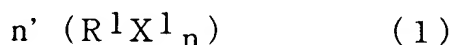
ニッケル化合物及び一般式 (ii) :



(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、同一又は相異なり、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、アルキルオキシカルボニル基、アリーールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、ホルミル基又は炭化水素で置換されたシリル基を表し、 c 及び e はそれぞれ1から3の整数を表し、 d は1又は2を表す。)

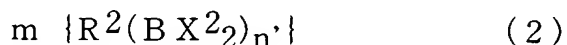
で示される化合物からなる触媒の存在下、

一般式(1)：



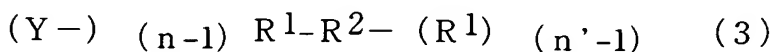
(式中、 X^1 は、同一又は相異なり臭素原子又はヨウ素原子を表し、 R^1 は、 X^1 から γ 位以内の炭素原子は sp^3 炭素原子である置換もしくは無置換の直鎖状又は環状の炭化水素基を表し、 n 及び n' はそれぞれ1又は2を表す。ただし、 n と n' は同時に2を表すことはない。)

で示される有機ハロゲン化物と一般式(2)：



(式中、 R^2 は、置換もしくは無置換のアリール基又は置換もしくは無置換のアルケニル基を表し、 X^2 は水酸基又はアルコキシ基を表し、 n' は前記と同じ意味を表し、 m は、1又は2を表し、 $m \leq n$ である。)

で示されるホウ素化合物とを反応させることを特徴とする一般式(3)：



(式中、 R^1 及び R^2 は前記と同じ意味を表し、 Y は、 R^2 又は X^1 を表す。)

で示されるカップリング化合物の製造方法を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の製造方法において用いるニッケル化合物としては、例えば、二価もしくは零価のニッケル化合物が例示され、さらに詳しくは、ニッケルの塩、二価ニッケル化合物の錯塩、ニッケル水酸化物、二価又は零価のニッケルの π 錯体化合物が例示される。

【0006】

ニッケルの塩としては、例えば、ニッケルと無機酸もしくは有機酸との塩が例示され、さらに詳しくは、ニッケルの無機酸塩としては、塩化ニッケル(II)、臭化ニッケル(II)、ヨウ化ニッケル(II)等のニッケルハロゲン化物、硝酸ニッケル(II)、硫酸ニッケル(II)、硫酸アンモニウムニッケル(II)、次亜リン酸ニッケル(II)等が例示される。

ニッケルの有機酸塩としては、例えば、酢酸ニッケル(II)、ギ酸ニッケル(II)、ステアリン酸ニッケル(II)、シクロヘキサンプチレートニッケル(II)、クエン酸ニッケル(II)、ナフテン酸ニッケル(II)等が例示される。

二価ニッケル化合物の錯塩としては、二価ニッケルのアミン錯体(例えば、塩化ヘキサアンミンニッケル(II)、ヨウ化ヘキサアンミンニッケル(II))又は二価ニッケルのアセチルアセトン錯塩であるニッケルアセチルアセトナート等が例示される。

ニッケル水酸化物としては、水酸化ニッケル(II)などが例示される。

二価ニッケル π 錯体化合物としては、例えば、ビス(η^3 -アリル)ニッケル(I)、ビス(η -シクロペンタジエニル)ニッケル(II)、塩化アリルニッケル二量体等が例示される。

零価ニッケル π 錯体化合物としては、例えば、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)、ニッケルカルボニル(0)、等が例示される。

かかるニッケル化合物は、無水物体でも水和物体でもよい。

好ましいニッケル化合物としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル

ル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル及びビス（1，5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）等が挙げられる。

【0007】

本発明の反応において、ニッケル化合物の使用量は、有機ハロゲン化物1モルに対し通常、0.00001モル以上から1モル以下、好ましくは0.00001モル以上から0.2モル以下程度である。

【0008】

また一般式（i）又は一般式（ii）で示される化合物を反応溶媒に溶解しない樹脂などの担体に担持させて不均一系で反応させることもできる。

【0009】

一般式（i）又は一般式（ii）で示される化合物はニッケル化合物のニッケル原子に対して、通常0.1当量倍以上用い、好ましくは1～10当量倍用いられる。本発明の製造方法において、一般式（i）又は一般式（ii）で示される化合物とホスフィン系化合物を併用して用いてもよい。

【0010】

本発明で用いられる触媒は、前記ニッケル化合物及び一般式（i）又はニッケル化合物及び一般式（ii）で示される化合物を成分としてなる触媒であり、ここで、予め一般式（i）又は一般式（ii）で示される化合物がニッケル化合物に配位した化合物を単離して用いてもよいし、溶媒中で調整された触媒を含む触媒調整液をそのままカップリング反応に用いてもよい。またカップリング反応の反応系にニッケル化合物及び一般式（i）又はニッケル化合物及び一般式（ii）で示される化合物を別々に加えて使用してもよい。

【0011】

本発明の触媒の調整において、ニッケルの価数が二価のニッケル化合物を使用する場合には、還元剤を反応させてもよい。還元剤は特に限定されないが、好ましくは水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウム、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、アルキルグリニヤール試薬、アルキルリチウム、金属亜鉛などが挙げられる。この場合、触媒を調製するにあたって、二価ニッケル化合物、一般式（i）又は一般式（ii）で示される化合物、還元剤

、及び必要に応じて還元剤と反応しない適当な溶媒を加えるが、その順序は、特に限定されない。

溶媒としては、下記のカップリング反応において使用される溶媒として例示されているものと同様のものが例示され、好ましくは、エーテル溶媒又は炭化水素系溶媒が用いられる。

ニッケル化合物は反応系内で完溶していてもよいし、懸濁していてもよい。ニッケル化合物はそのまま用いてもよいし、かかる反応に使用する溶媒に溶解しない物質、例えば炭素、シリカ、アルミナなどに担持してもよい。

【0012】

本発明における一般式 (i) 又は一般式 (ii) で示される化合物について説明する。

一般式 (i) において、 R^3 及び R^4 において、同一又は相異なり、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、ホルミル基又は炭化水素で置換されたシリル基を表すが、

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基等が挙げられ、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクタジエニル基等が挙げられ、アルキニル基としては、例えば、プロピニル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシル基等の、 $1 \sim C_{10}$ のアルコキシ基等が挙げられ、アルキルオキシカルボニル基としては、例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、等が挙げられ、アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェニルオキシカルボニル基等が挙げられ、炭化水素で置換されたシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基等が挙げられる。

また、ピリジン環の隣り合う炭素原子に結合している R³ 及び R⁴ は、任意に結合して、ピリジン環とオルト縮合またはオルト、ペリ縮合した縮合多環性芳香環を形成してもよい。

R³ 及び R⁴ としては水素原子、アルキル基が好ましい。

a 及び b はそれぞれ 1 から 4 の整数を表すが、1 から 3 の整数が好ましい。

一般式 (i) で示される具体的化合物として、ジピリジル、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ジピリジル、4, 4'-ジフェニル-2, 2'-ジピリジル、5, 5'-ジメチル-2, 2'-ジピリジル、4, 4'-ジ t-ブチル-2, 2'-ジピリジル、6-メチル-2, 2'-ジピリジル、2, 2'-ビキノリン、6, 6'-ビー-2-ピコリン、2, 2'-ビー-4-レピジン、4, 4'-ジノニル-2, 2'-ジピリジル、2, 2'-ジビリジン-3, 3'-ジオール、2, 2'-ビキノリニル-4, 4'-ジカルボン酸ジブチルエステル、4, 4'-ジメトキシ-2, 2'-ジピリジルが挙げられる。

【0013】

一般式 (ii) において、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は、同一又は相異なり、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシル基、ヒドロキシ基、スルホ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、ホルミル基又は炭化水素で置換されたシリル基を表すが、先に記載した R³ 及び R⁴ との例として示されたものと同様の基が例示できる。

また、ピリジン環の隣り合う炭素原子に結合している R⁵ 及び R⁷ は、任意に結合してピリジン環とオルト縮合またはオルト、ペリ縮合した縮合多環性芳香環を形成してもよい。

R⁵、R⁶ 及び R⁷ としては水素原子、アルキル基が好ましい。

c 及び e はそれぞれ 1 から 3 の整数を表すが、1 又は 2 が好ましい。

d は 1 から 2 の整数を表す。

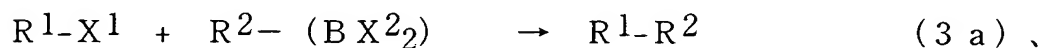
一般式 (ii) で示される具体的化合物として、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 7, 8-テトラメチル-1, 10-フェナントロリン、4

, 7-ジヒドロキシ-1, 10-フェナントロリン、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、4-メチル-1, 10-フェナントロリン、5-メチル-1, 10-フェナントロリン、5-フェニル-1, 10-フェナントロリン、4, 7-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、1, 10-フェナントロリン-2, 9-ジメタノール、2, 9-ジ-n-ブチル-1, 10-フェナントロリンが挙げられる。

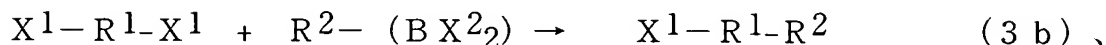
【0014】

本発明のカップリング反応には、下記のカップリング反応が含まれる。

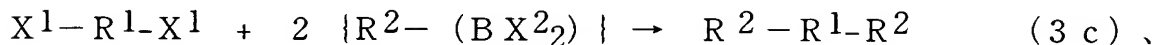
$n = n' = 1$ のとき、



$n = 2, n' = 1$ ($m = 1$) のとき、



$n = 2, n' = 1$ ($m = 2$) のとき、



$n = 1, n' = 2$ のとき



【0015】

次に本発明のカップリング反応に用いる有機ハロゲン化物について説明する。

X^1 は、縮合反応において、ホウ素化合物と反応することによって脱離し、各々同一であっても異なってもよい。 X^1 としては臭素原子、ヨウ素原子をあらわす。

【0016】

R^1 は、 X^1 から γ 位以内の炭素原子は sp^3 炭素原子である置換もしくは無置換の直鎖状又は環状の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、2～30の直鎖もしくは分岐を有するアルキル基又は環状のアルキル基からなる炭化水素基が挙げられる。

該炭化水素基としては、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等が挙げられる。

【0017】

R¹は1又は複数の置換基で置換されていてもよく、該置換基としては、フッ素原子、例えばメチル基、エチル基、i-プロピル基、トリフルオロメチル基などのアルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、例えばエトキシ基、t-ブトキシ基などのアルコキシル基、フェノキシ基、メルカプト基、例えば、ビニル基、プロペニル基などの直鎖アルケニル基、例えば、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などの環状アルケニル基、例えばメチルチオ基などのアルキルチオ基、例えばフェニルチオ基などのアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、例えばジメチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基などの置換アミノ基、例えばt-ブチルカルバメート基、メチルカルバメート基などのカルバメート基、例えばベンゼンスルホンアミド基、メタンスルホンアミド基のようなスルホンアミド基、イミノ基、例えばフタルイミド基などのイミド基、ホルミル基、カルボキシル基、例えばメトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基、例えばp-メトキシフェノキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基、例えばカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基などの無置換又は置換カルバモイル基、例えばピリジル基、キナゾリニル基、ピリミジル基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基などのヘテロ環基、例えばフェニル基、ナフチル基などのアリール基などが挙げられる。

これらの置換基の中で隣合う炭素原子上の2個の置換基が結合して、R¹と縮合環を形成していてもよい、またこれらの置換基はさらに置換されていてもよい。

【0018】

有機ハロゲン化物の具体例としては、例えば、

1-ブロモプロパン、1-ブロモブタン、1-ブロモペンタン、1-ブロモヘキサン、1-ブロモヘプタン、1-ブロモオクタン、1-ブロモノナン、1-ブロモデカン、1-ブロモドデカン、1-ブロモトリデカン、1-ブロモテトラデカ

ン、1-ブロモペンタデカン、1-ブロモヘキサデカン、1-ブロモオクタデカン、1-ブロモエイコサン、1-ブロモドコサン、2-ブロモプロパン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、2-ブロモペンタン、3-ブロモペンタン、(S)-(+)-1-ブロモ-2-メチルブタン、1-ブロモ-3-メチルブタン、1-ブロモ-2,2-ジメチルプロパン、1-ブロモ-2-エチルエタン、2-ブロモヘプタン、2-エチルヘキシルブロマイド、2-ブロモデカン、2-ブロモドデカン、2-ブロモトリデカン、1,2-ジブロモエタン、1,3-ジブロモプロパン、1,4-ジブロモブタン、1,5-ジブロモペンタン、1,6-ジブロモヘキサン、1,7-ジブロモヘプタン、1,8-ジブロモオクタン、1,9-ジブロモノナン、1,10-ジブロモデカン、1,11-ジブロモウンデカン、1,12-ジブロモドデカン、2-ブロモ-1-クロロプロパン、1,2-ジブロモプロパン、1,2-ジブロモブタン、1,3-ジブロモブタン、2,3-ジブロモブタン、1-ブロモ-3-クロロ2-メチルプロパン、1,2-ジブロモ-2-メチルプロパン、1,4-ジブロモペンタン、1,2-ジブロモ-3,3-ジメチルブタン、1-ブロモヘプタデカフルオロオクタン、4-ブロモ-1-ブテン、5-ブロモ-1-ペンテン、6-ブロモ-1-ヘキセン、5-ブロモ-2-メチル-2-ペンテン、8-ブロモ-1-オクテン、(R)-(-)-シトロネリルブロマイド、(R)-(+)-シトロネリルブロマイド、シクロブチルブロマイド、シクロヘキシルブロマイド、シクロヘプチルブロマイド、(ブロモメチル)シクロヘキサン、3-ブロモ-プロパノール、(R)-3-ブロモ-2-メチル-1-プロパノール、8-ブロモ1-オクタノール、9-ブロモ-1-ノナンノール、10-ブロモ-1-デカンノール、11-ブロモ-1-ウンデカンノール、12-ブロモ-1-ドデカンノール、1,4-ジブロモ-2-ブタノール、13-ジブロモ-2-プロパノール、2-ブロモエチルメチルエーテル、2-ブロモエチルエチルエーテル、2-ブロモエチルエーテル、ブロモメチルオクチルエーテル、1-ヨードプロパン、1-ヨードブタン、1-ヨードペンタン、1-ヨードヘキサン、1-ヨードヘプタン、1-ヨードオクタン、1-ヨードノナン、1-ヨードデカン、1-ヨードドデカン、1-ヨードトリデカン、1-ヨードテトラデカン、1-ヨードペンタデカン、1-ヨードヘキサデカン、2-ヨ-

ドプロパン、2-ヨードブタン、1-ヨード-2-メチルプロパン、(S) - (+) - 1-ヨード-2-メチルブタン、1-ヨード-2,2-ジメチルプロパン、1,2-ジヨードエタン、1,3-ジヨードプロパン、1,4-ジヨードブタン、1,5-ジヨードペンタン、1,6-ジヨードヘキサン、1,8-ジヨードオクタン、1,10-ジヨードデカン、パーフルオロブチルアイオアيد、1-ヨードヘプタデカフルオロオクタン、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフルオロ-8-ヨードオクタン、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ヘプタデカフルオロ-10-ヨードデカン、パーフルオロデシルアイオアيد、パーフルオロドデシルアイオアيد、シクロヘキシルアイオアيد、などが例示される。

【0019】

本発明における一般式(2)で示されるホウ素化合物において、 R^2 は置換されていてもよい、アリール基又は、アルケニル基を表す。 R^2 は、先に記載した有機ハロゲン化物の置換基として例示されたものと同様の置換基で置換されていてもよい。

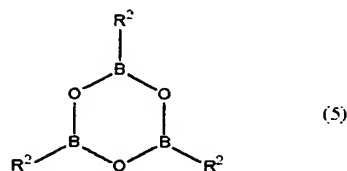
R^2 におけるアリール基としては、特に限定されないが、例えば、6～16の炭素原子からなる1ないし4環のアリール基等が挙げられる。

該アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、インデニル基、フルオレニル基、ピレニル基等が挙げられる。

R^2 におけるヘテロアリール基としては、ピリジル基、キナゾリル基、キノリル基、ピリミジル基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、テトラゾリル基等が挙げられる。

R^2 におけるアルケニル基としては、特に限定されないが、例えば、炭素数2～10の、1又は複数の二重結合を有する置換アルケニル基が例示される。ここで、本発明におけるアルケニル基においては、 B^1 は、ビニル炭素と結合している。該アルケニル基としては、前記の有機ハロゲン化物の置換基として例示したものと同様のビニル基、1-プロペニル基等が例示される。

X^2 は水酸基、又は例えばメトキシ基などのアルコキシル基である、また二つのアルコキシル基は架橋されていてもよく、たとえばボロン酸ピナコールエステル



【0021】

ホウ素化合物 (2) の具体例としては、フェニルボロン酸、2-メチルフェニルボロン酸、3-メチルフェニルボロン酸、4-メチルフェニルボロン酸、2,3-ジメチルフェニルボロン酸、4-ジメチルフェニルボロン酸、2,5-ジメチルフェニルボロン酸、2-エチルフェニルボロン酸、4-n-プロピルフェニルボロン酸、4-イソプロピルフェニルボロン酸、4-n-ブチルフェニルボロン酸、4-t-ブチルフェニルボロン酸、1-ナフチルボロン酸、2-ナフチルボロン酸、2-ビフェニルボロン酸、3-ビフェニルボロン酸、4-ビフェニルボロン酸、2-フルオロ-4-ビフェニルボロン酸、2-フルオレニルボロン酸、9-フルオレニルボロン酸、9-フェナンスレニルボロン酸、9-アントラセニルボロン酸、1-ピレニルボロン酸、2-トリフルオロメチルフェニルボロン酸、3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸、4-トリフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、2-メトキシフェニルボロン酸、3-メトキシフェニルボロン酸、4-メトキシフェニルボロン酸、2,5-ジメトキシフェニルボロン酸、4,5-ジメトキシフェニルボロン酸、2,4-ジメトキシフェニルボロン酸、2-エトキシフェニルボロン酸、3-エトキシフェニルボロン酸、4-エトキシフェニルボロン酸、4-フェノキシボロン酸、4-メチレンジオキシフェニルボロン酸、2-フルオロフェニルボロン酸、3-フルオロフェニルボロン酸、4-フルオロフェニルボロン酸、2,4-ジフルオロフェニルボロン酸、2,5-ジフルオロフェニルボロン酸、4,5-ジフルオロフェニルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、2-ホルミルフェニルボロン酸、3-ホルミルフェニルボロン酸、4-ホルミルフェニルボロン酸、3-ホルミル-4-メトキシフェニルボロン酸、2-シアノフェニルボロン酸、3-シアノフェニルボロン酸、4-シアノフェニルボロン酸、3-ニトロフェニルボロン酸、3-アセチルフェニルボロン酸、4-アセチルフェニルボロン酸、3-トリフルオロアセチルフェニルボロン酸、4-トリフルオロアセ

チルフェニルボロン酸、4-メチルチオフェニルボロン酸、4-ビニルフェニルボロン酸、3-カルボキシフェニルボロン酸、4-カルボキシフェニルボロン酸、3-アミノフェニルボロン酸、2-(N, N-ジメチルアミノ)フェニルボロン酸、3-(N, N-ジメチルアミノ)フェニルボロン酸、4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニルボロン酸、2-(N, N-ジエチルアミノ)フェニルボロン酸、3-(N, N-ジエチルアミノ)フェニルボロン酸、4-(N, N-ジエチルアミノ)フェニルボロン酸、2-(N, N-ジメチルアミノメチル)フェニルボロン酸、フラン-2-ボロン酸、フラン-3-ボロン酸、4-ホルミル-2-フランボロン酸、ジベンゾフラン-4-ボロン酸、ベンゾフラン-2-ボロン酸、チオフェン-2-ボロン酸、チオフェン-3-ボロン酸、5-メチルチオフェン-2-ボロン酸、5-クロロチオフェン-2-ボロン酸、4-メチルチオフェン-2-ボロン酸、5-メチルチオフェン-2-ボロン酸、2-アセチルチオフェン-5-ボロン酸、5-メチルチオフェン-2-ボロン酸、ベンゾチオフェン-2-ボロン酸、ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸、ピリジン-3-ボロン酸、ピリジン-4-ボロン酸、ピリミジン-5-ボロン酸、キノリン-8-ボロン酸、イソキノリン-4-ボロン酸、4-ベンゼンビス(ボロン酸)、フェニルボロン酸ピナコールエステル、4-シアノフェニルボロン酸ピナコールエステルなどが例示される。

【0022】

本発明の製造方法には通常、塩基が用いられ、かかる塩基としては、無機塩基であるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、カルボン酸塩、アルコキシド等が挙げられる。ここで、用いられる塩基の形態としては、無水物体であってもよいし、水和物体であってもよい。好ましくはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、カルボン酸塩が挙げられ、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の、炭酸塩及びリン酸塩がより好ましい。

かかるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムが好ましく、炭酸セシウム

、リン酸カリウムがより好ましい。

塩基はホウ素化合物(2)に対して、通常0.1~20当量倍用い、好ましくは1~5当量倍用いられる。また、2種類以上の塩基を併用して用いてもよい。

【0023】

本発明の製造方法には通常、溶媒が用いられ、好ましくは有機溶媒中で行なわれる。また水などの溶媒も用いることができる。

有機溶媒としては、メタノール、エタノールなどのアルコール溶媒、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなどの非プロトン性極性溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独で又は2種以上を組合わせて用いられ、その使用量は有機ハロゲン化合物に対して通常は1重量倍以上200重量倍以下、好ましくは5重量倍以上100重量倍以下程度である。かかる溶媒の中でもエーテル系溶媒又は非プロトン性溶媒が好ましく、非プロトン系溶媒が特に好ましい。

【0024】

反応温度は有機ハロゲン化合物の構造によるが、通常は0℃以上200℃以下であり、好ましくは20℃から140℃程度である。

反応時間は特に制限されるものではなく、原料の有機ハロゲン化合物又はホウ素化合物が消失した時点を反応終点とすることができる。

通常、数分~72時間の範囲であるが、反応速度の遅いものは有機ハロゲン化合物又はホウ素化合物が消失する時点までさらに延長すれば反応収率が向上する。

また、反応中に酸素による触媒の失活を防ぐ為に、反応は不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。例えば、窒素ガスやアルゴンガスなどが挙げられる。また、反応圧力は特に制限されないが、通常は大気圧下で行なう。

【0025】

本発明の製造方法において、有機ハロゲン化合物(1)、ホウ素化合物(2)、一

一般式 (i) 又は一般式 (i i) で示される化合物、ニッケル化合物、必要に応じて塩基、必要に応じて適当な溶媒を用い、任意の順番で加えることができるが、還元剤を使用する場合には、該還元剤が有機ハロゲン化物やホウ素化合物と反応する可能性があるときは、これを回避する順に仕込むことが好ましい。例えば予め有機ハロゲン化物、ホウ素化合物、塩基ならびに必要に応じて適当な溶媒を任意の順番に加えた系にニッケル化合物、一般式 (i) 又は一般式 (i i) で示される化合物及び還元剤から調整された混合物を仕込む方法又は、ニッケル化合物、一般式 (i) 又は一般式 (i i) で示される化合物及び還元剤から調整された混合物に有機ハロゲン化物、ホウ素化合物、塩基ならびに必要に応じて適当な溶媒を任意の順番で仕込むのが好ましい。またこの場合、一般式 (i) 又は一般式 (i i) で示される化合物とニッケル化合物の代わりに、一般式 (i) 又は一般式 (i i) で示される化合物がニッケル化合物に配位した化合物を使用してもよい。

反応後、生成したカップリング化合物 (3) は、例えば反応液に希塩酸又は希硫酸等の鉱酸の水溶液などを加えて、酸性にした後、必要に応じて有機溶媒で抽出、水洗した後、溶媒を留去することにより、反応マスから取り出すことができる。また、得られたカップリング化合物は、必要に応じて蒸留、再結晶、各種クロマトグラフィー等の手段を施すことにより、更に精製することもできる。

【0026】

カップリング化合物 (3) の具体例としては、例えば、

1-イソプロピル-4-n-ノニルベンゼン、2-(2,5-ジフルオロフェニル)ブタン、1,6-ジフェニルヘキサン、1-(N,N-ジメチルアミノフェニル)ヘプタデカフルオロオクタン、1-シクロヘキシル-2-トリフルオロフェニルベンゼン、1,2-(4-シアノフェニル)-1-ドデカノール、2-(4-メチレンジオキシフェニル)エチルメチルエーテル、6-(9-アントラセニル)-1-ヘキセン、1-(3-アセチルフェニル)-2-メチルプロパン、1-(2-エトキシフェニル)ペンタン、1-(4-メチレンジオキシフェニル)ブタン、などが挙げられる。

【0027】

【発明の効果】

本発明によれば、選択性よくカップリング反応をおこなうことができる。

【0028】**【実施例】**

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の表において目的物の収率は、反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析し、GCIS法又は、単離操作を行い、有機ハロゲン化物に対する値を示す。

【0029】**実施例 1**



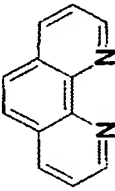
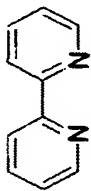
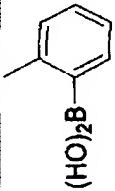
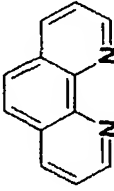
アルゴン雰囲気下中、フェニルボロン酸を 0.4 mmol (48 mg)、1-ブロモオクタン 0.3 mmol (57 mg)、リン酸カリウム 0.45 mmol (95 mg) 及び 1,10-フェナントロリン 0.015 mmol (3.0 mg) 及びビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル 0.015 mmol (4.1 mg) を N,N-ジメチルアセトアミド 1 ml と混合した。その後、反応液を 80℃ に昇温した後に、同温度で 2 時間加熱攪拌を行なった。反応終了後、室温まで放冷し、1 N 塩酸水 10 ml を加えて過剰のリン酸カリウムを溶解させた後、反応液は分液ロートに移し酢酸エチルで抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄した。目的物オクチルベンゼンの GCIS 法による収率は 1-ブロモオクタンに対して 79% であった。結果を表 1 に示す。

【0030】**実施例 2～4**

実施例 1 において、p-メトキシフェニルボロン酸の代わりに表 1 に示したホウ素化合物 0.4 mmol 用い、1,10-フェナントロリンの代わりに表 1 に示した化合物 0.015 mmol を用い、1-ブロモオクタンの代わりに表 1 に示した有機ハロゲン化物 0.30 mmol 用い、N,N-ジメチルアセトアミドの代わりに表 1 に示した溶媒を用い、実施例 1 に準拠して実施した。表 1 中、実施例 2～3 は GCIS 法により、実施例 4 は単離による収率を示す。

【表 1】

[表 1]

実施例	有機ハロゲン化物	ホウ素化合物	化合物	溶媒	収率 (%)
1				N,N-ジメチル アセトアミド	79
2	↑	↑	↑	N-メチルピ ロリドン	79
3	↑	↑		N,N-ジメチル ホルムアミド	74
4	↑			↑	51

【0031】

実施例 5～34



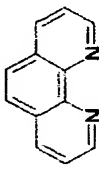
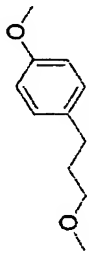



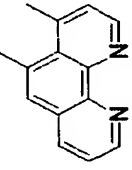
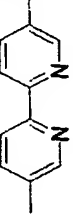
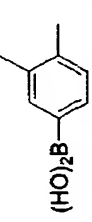
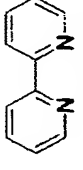

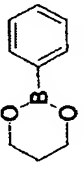

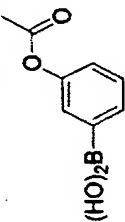
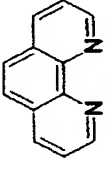
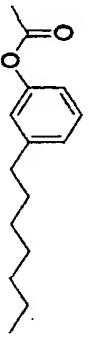
実施例 1 において、p-メトキシフェニルボロン酸の代わりに表 2 に示したホウ素化合物 0.4 mmol 用い、1,10-フェナントロリンの代わりに表 2 に

示した化合物 0. 0 1 5 mm o l を用い、1 - ブロモオクタンの代わりに表 2 に示した有機ハロゲン化物 0. 3 0 mm o l 用い、N. N - ジメチルアセトアミドの代わりに表 2 に示した溶媒を用い、実施例 1 に準拠して実施すると、表 2 に示される目的物が得られる。

【0 0 3 2】

【表 2】


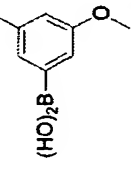
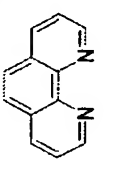
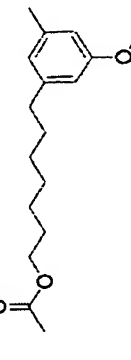
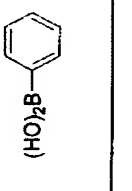
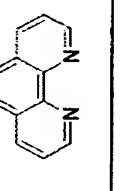
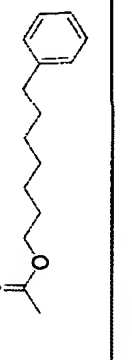
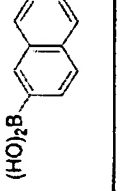
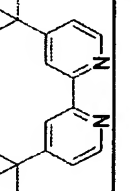
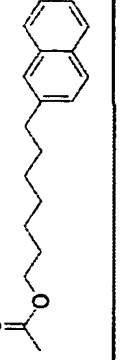
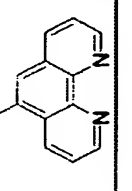
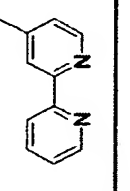
[表 2 - 1]

実施例	有機ハロゲン化物	ホウ素化合物	化合物	溶媒	目的物
5				N,N-ジメチル アセトアミド	
6			↑	↑	
7	↑	↑		↑	↑
8	↑	↑		N,N-ジメチル ホルムアミド	↑
9	↑			↑	
10	↑		↑	↑	
11	↑			N-メチル ピロリドン	

【0033】

【表3】

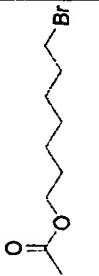
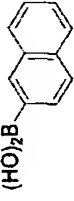
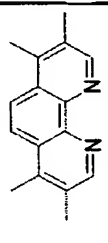

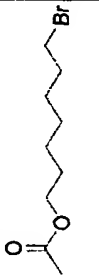
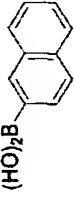
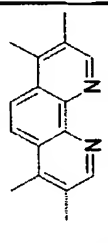
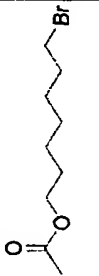
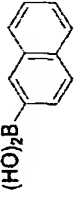
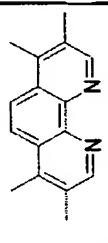

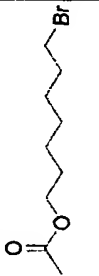
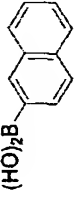
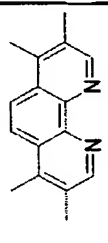
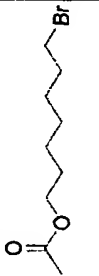
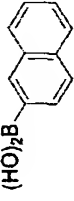
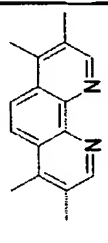

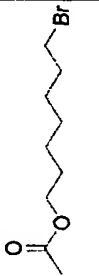
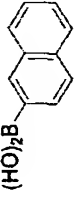
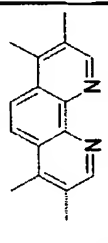

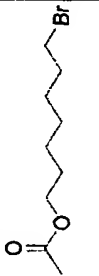
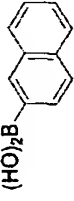
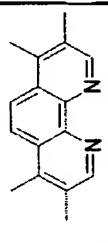

[表 2-2]

12				N,N-ジメチルホルムアミド	
13	↑			↑	
14	↑	↑	↑	テトラヒドロフラン	↑
15	↑			N,N-ジメチルホルムアミド	
16	↑	↑		N,N-ジメチルアセトアミド	↑
17	↑	↑		↑	↑

【0034】

【表 4】

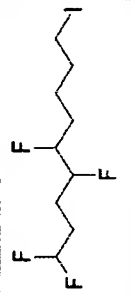
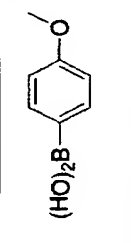
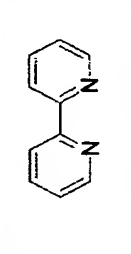
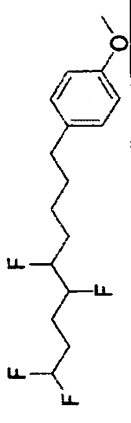
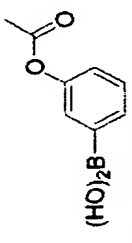
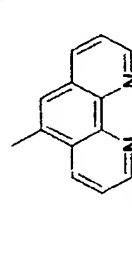
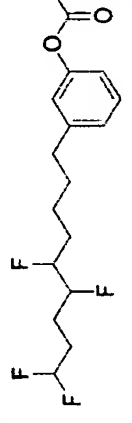
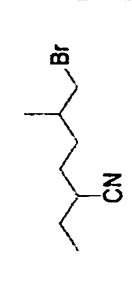
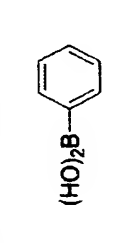
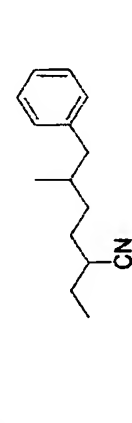
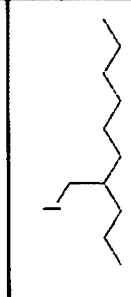
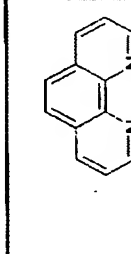
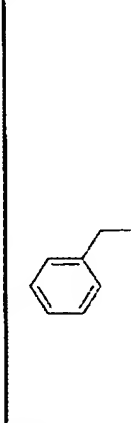
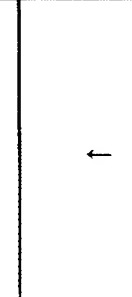
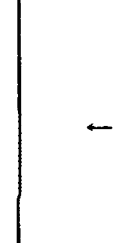
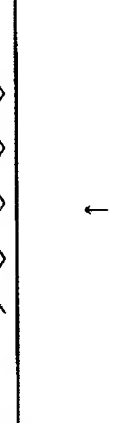
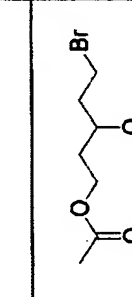

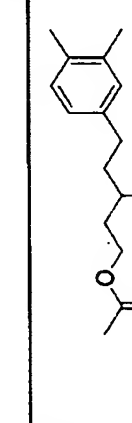
[表 2-3]

18				N-メチル ピロリドン	
19				↑	↑
20				ジェチレン グリコール ジメチル エーテル	
21				N,N-ジメチル アセトアミ ド	↑
22				↑	
23				↑	
24				↑	

【0035】

【表5】

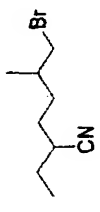
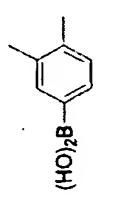
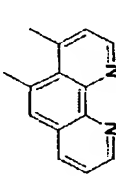
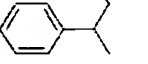
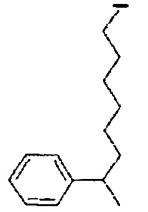
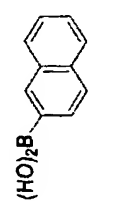
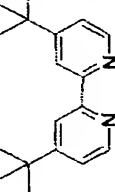

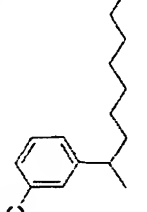
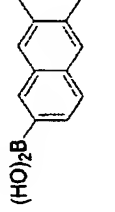
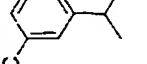
[表2-4]

25				N,N-ジメチル アセトアミ ド	
26	↑			N-メチル ピロリドン	
27			↑	↑	
28		↑		N,N-ジメチル ホルムアミ ド	
29	↑	↑	↑	↑	↑
30			↑	N,N-ジメチル アセトアミ ド	
31		↑		N-メチル ピロリドン	

【0036】

【表6】

[表 2-5]

32				N,N-ジメチ ル アセト アミ ド		↑
33				N,N-ジメチ ル ホルム アミ ド		
34			↑	N,N-ジメチ ル アセト アミ ド		

【0037】

比較例 1

実施例 1 において、ビス (N-メチルイミダゾール-2-イル) メタンの代わりに、トリ (t-ブチル) ホスフィン を 0.015 mmol (6.0 mg) 用い、実施例 1 に準拠して実施した。目的物 4-オクチルアニソールの反応率は 5% であった。

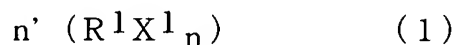
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カップリング化合物の製造方法を提供すること。

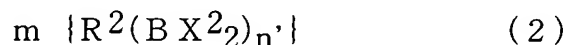
【解決手段】 ニッケル化合物及びジピリジルもしくはフェナントロリンからなる触媒の存在下、

一般式 (1) :



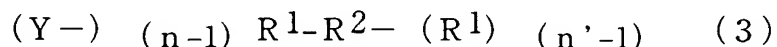
(式中、 X^1 は、臭素又はヨウ素、 R^1 は、 X^1 から γ 位以内の炭素原子は sp^3 炭素原子である置換もしくは無置換の直鎖状又は環状の炭化水素基を表し、 n 及び n' は 1 又は 2。ただし、 n と n' は同時に 2 でない。)

で示される有機ハロゲン化物と一般式 (2) :



(式中、 R^2 は、アリール基又はアルケニル基を表し、 X^2 は水酸基又はアルコキシ基を表し、 n' は前記と同じ意味を表し、 m は、1 又は 2 を表し、 $m \leq n$ である。)

で示されるホウ素化合物とを反応させる一般式 (3) :



(式中、 Y は、 R^2 又は X^1 を表す。) で示されるカップリング化合物の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 4 0 7 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社